

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Problem Image Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

J1017 U.S. PTO  
10/008791

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

**08 OCT. 2001**

Fait à Paris, le \_\_\_\_\_

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260599

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>14 NOV 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0014589</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>14/11/00</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>CABINET FLECHNER</b> <b>22 Avenue de Friedland</b>  <b>75008 PARIS</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> <b>53 667</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____ / ____ / ____ N° _____ Date ____ / ____ / ____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____ / ____ / ____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  PROCÉDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR D'HUILES DE FUSEL ET D'OSÉS.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS (A.R.D.)	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 5 0 5 0 4 8 1 7	
Code APE-NAF		7 3 1 Z	
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	51110	POMACLE
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>14 NOV 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0014589</b>		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			<b>53 667</b>		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société			<b>CABINET FLECHNER</b>		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	<b>22 Avenue de Friedland</b>			
	Code postal et ville	<b>75008</b>	<b>PARIS</b>		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			<b>01 43 59 66 67</b>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			<b>01 43 59 02 65</b>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			<b>Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiqu s</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom t qualité du signataire)			<b>CABINET FLECHNER</b> Mandataire A. Eidelsberg C.P.I. 92-1085		
			<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> <b>P. BERNOUIS</b>		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

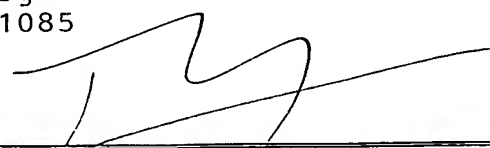
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ..1/1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

V s références pour ce dossier (facultatif)		53 667	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0014589	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
<p>PROCEDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR D'HUILES DE FUSEL ET D'OSSES.</p>			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
<p>AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS (A.R.D.)</p>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BERTHO	
Prénoms		Jean-Noël	
Adresse	Rue	9, rue de Perpignan	
	Code postal et ville	08300	NEUFLIZE (FR)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		de BAYNAST	
Prénoms		Régis	
Adresse	Rue	35, rue de l'Ermitage	
	Code postal et ville	78000	VERSAILLES (FR)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<p>PARIS, le 14 novembre 2000 CABINET FLECHNER Mandataire A.Eidelsberg C.P.I. 92-1085</p> 	

PROCEDE DE PREPARATION D'ADJUVANTS DE SOLUBILISATION A PARTIR  
D'HUILES DE FUSEL ET D'OSSES

5

La présente invention se rapporte aux procédés de fabrication d'adjuvants de solubilisation, à leurs applications et à leurs formulations.

10

Les huiles de Fusel forment des liquides incolores ou jaunâtres, qui possèdent un odeur caractéristique. Elles présentent une densité d'environ 0,83. Leur point d'ébullition est loin d'être constant, car elles constituent des mélanges complexes de corps à point d'ébullition très variable :  
15 l'ébullition commence à environ 80°C et s'élève jusqu'à 130-134°C.

Les huiles de Fusel sont des coproduits fatals de la fermentation alcoolique. Produites par la levure en  
20 anaérobiose à partir des matières azotées, elles sont récupérées après rectification où sur les plateaux de milieu de colonne pour lesquels les liquides alcooliques titrent 40-50°. Insolubles dans l'eau, elles sont le plus souvent lavées à l'eau et décantées afin de réduire d'environ 4% à 5% la  
25 quantité d'éthanol qu'elles contiennent. Dans la présente invention, tous les pourcentages sont exprimés en poids.

Les huiles de Fusel représentent en moyenne 2 à 5 % de l'alcool éthylique fabriqué. La production d'alcool éthylique  
30 en France étant de 3 millions d'hectolitres pour l'industrie, sans compter les biocarburants, le gisement potentiel est donc d'environ 900 tonnes.

Les huiles de Fusel dites parfois « huiles amyliques » ou  
35 « Fusels », ont des compositions qui varient en fonction de leurs origines (moûts de pommes de terre, de betteraves, de blé, d'orge...).

Il s'agit d'un mélange :

- De 5 à 20% d'eau,



- De 60 à 95% d'alcools majoritairement constitués d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone,
- d'impuretés (furfurols, éthers, acides gras...) qui peuvent aller dans les cas extrêmes jusqu'à 15%.

La répartition des principaux alcanols est la suivante :

Alcanol	Teneur (%)	Formule
Ethanol	5 à 40	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
1-Propanol	1 à 8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-OH}$
2-propanol	0 à 1	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$
2-Méthyl-propanol	5 à 15	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$
1-Butanol	0 à 1	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-OH}$
2-Méthyl-butanol	10 à 30	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$
3-Méthyl-butanol	25 à 70	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-OH}$

L'ensemble des alcanols représentant 100%.

10

~~Notons que les alcools de Fusel sont des alcools naturels~~  
directement produits par voie biotechnologique au niveau des distilleries, sans aucune étape chimique intermédiaire.

- 15 L'invention a pour objet un procédé de préparation d'adjuvant de solubilisation caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact des huiles de Fusel avec un ou plusieurs sucres réducteurs en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau
- 20 du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution.

- 25 Par sucre réducteur, on entend des oses réducteurs choisis parmi les aldoses tels que le thréose, l'érythrose, le xylose, le lyxose, le ribose, l'arabinose, le glucose, le galactose, le mannose, l'idose, le gulose, le talose, l'allose ou l'altrose ; les cétooses tels que le fructose, le sorbose, l'érythrulose... ; les disaccharides tels que le maltose, les
- 30 oligosaccharides et polysaccharides tels que l'amidon, les dextranes, les arabino-xylanes, les pentosanes, les xylanes.

On entend également par sucre réducteur, les acides uroniques tels que l'acide galacturonique, l'acide glucuronique, l'acide mannuronique. On entend de plus comme sucre réducteur les disaccharides et oligosaccharides non réducteurs comme par exemple le saccharose qui, en présence de catalyseur acide tel que l'acide sulfurique conduisent à des monosaccharides réducteurs. On entend enfin comme sucre réducteur des mélanges de ces sucres précédents.

Chaque ose peut être sous forme isomérique  $\alpha$  ou  $\beta$ , sous forme L ou D, et sous forme furanosique ou pyranosique.

On préfère les pentoses et tout particulièrement le L-arabinose et le D-xylose qui sont abondamment présents dans les hémicelluloses de nombreux végétaux.

On utilise également les hexoses de la série D, notamment le D-glucose en raison de son abondance sur le marché des sucres.

On apprécie tout particulièrement les mélanges de sucres réducteurs majoritairement constitués de D-glucose et de pentoses, notamment de D-Xylose et de L-Arabinose. De préférence on préfère utiliser des mélanges de sucres réducteurs dérivés de coproduits agricoles riches en hémicellulose et/ou en amidon comme par exemple la paille de blé, le son brut ou désamylacé de blé, les coproduits d'amidonnerie tels que définis dans le brevet EP 0 699 472, les coproduits agricoles tels que définis dans le brevet EP 0 880 538 et plus particulièrement les mélanges de sucres réducteurs contenant de 25 à 98%, de préférence 60 à 100% et plus particulièrement 90 à 100% de pentoses et 0 à 34%, et 2 à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses.

Les sucres ou les mélanges de sucres réducteurs peuvent être cristallisés ou de préférence utilisés sous forme de sirops.

Le premier stade du procédé suivant l'invention appelé communément glycosylation, consiste à mettre en contact les huiles de Fusel avec des sucres en présence d'un catalyseur

acide et en éliminant l'eau du milieu réactionnel. On préfère cependant avant la mise en contact, purifier les huiles de Fusel. Cette étape est avantageusement réalisée par rectification. Elle permet l'élimination des résidus lourds des huiles de Fusel (majoritairement constitués des impuretés) qui présentent des points d'ébullition supérieurs à 140°C. Elle permet également d'éliminer en plus des fractions lourdes les fractions légères qui présentent des points d'ébullition inférieurs à 100°C et qui sont majoritairement constituées d'eau, d'éthanol, de propanol et de 2-méthylpropanol. On utilise en général 1 à 20 équivalents molaires d'alcanols par rapport aux sucres et de préférence 1,5 à 6 équivalents.

Pendant la mise en contact, on greffe les alcanols contenus dans les huiles de Fusel brutes ou purifiées sur les carbones anomériques des sucres pour fabriquer les glycosides d'alkyle.

~~La mise en contact est réalisée en présence d'un catalyseur~~  
 acide tel que l'acide sulfurique, un acide sulfonique tel que l'acide méthanesulfonique, l'acide chlorhydrique, l'acide hypophosphoreux ou tout autre catalyseur acide permettant d'effectuer une glycosidation et leurs mélanges. Cette catalyse acide peut être également effectuée par 0,05 à 6 équivalents pondéraux d'une résine sulfonique sous sa forme  $H^+$ , ou d'une résine acide.

La mise en contact est effectuée à une température comprise entre 50 et 130°C et de préférence entre 90 et 110°C pendant une durée de 15 minutes à 3 heures et de préférence de 1 heure à 2 heures.

Afin d'obtenir des rendements quantitatifs, il est préférable d'éliminer au cours de la glycosylation, l'eau présente initialement dans les matières premières ou libérée pendant la réaction. Cette opération est avantageusement réalisée par distillation azéotropique au moyen d'une colonne de rectification. Les vapeurs condensées sont décantées dans un décanteur statique ; la phase inférieure riche en eau est

éliminée et la phase supérieure assure le reflux de la colonne de rectification.

On préfère effectuer cette réaction de glycosylation en l'absence totale de solvants, mais on peut le cas échéant utiliser un solvant tel qu'un éther oxyde tel que le tétrahydrofurane, l'oxyde diéthylique, le 1,4-dioxane, l'oxyde isopropylique, le méthyl-tertiobutyl éther, l'éthyl-tertiobutyl éther ou le diglyme, un hydrocarbure halogéné tel que le chlorure de méthylène, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, un solvant nitré tel que le nitrométhane, le nitro-2-propane, un solvant de la famille des amides tel que le N-méthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, un nitrile tel que l'acétonitrile, un alcane comme l'hexane, l'heptane, ou l'octane, ou un solvant aromatique tel que le toluène ou le xylène.

La mise en contact peut également être réalisée en présence de micro-ondes.

Pour recueillir le mélange de glycosides d'alkyle, le procédé consiste :

- à éliminer le solvant de réaction, s'il est présent,
- à neutraliser le catalyseur acide, puis à filtrer le sel obtenu. On effectue la neutralisation, par exemple, par un hydrogénocarbonate ou un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment l'hydrogénocarbonate de sodium, par un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment la soude, ou par une base organique telle que la triéthanolamine,
- à purifier le produit souhaité :
  - soit par évaporation des alcanols en excès sous vide compris entre 0,001 et 100 mbars à une température comprise entre 60 et 200°C, de préférence au moyen d'un évaporateur couche mince à une pression de 1 à 50 mb et une température de 60 à 120°C,

- soit par chromatographie sur colonne de gel de silice, d'alumine, de charbon actif ou sur résine échangeuse d'ions,

- 5 - soit, si les produits synthétisés le permettent, par cristallisation dans un solvant ou un mélange de solvants appropriés choisis parmi les éthers oxydes tel que le tétrahydrofurane, l'oxyde diéthylique, le 1,4-dioxane, l'oxyde isopropylique, le méthyl-tertiobutyl éther, l'éthyl-tertiobutyl éther ou le diglyme, un
- 10 hydrocarbure halogéné tel que le chlorure de méthylène, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, un solvant nitré tel que le nitrométhane, le nitro-2- propane, un solvant de la famille des amides tel que le N-méthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N,N-
- 15 diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, un nitrile tel que l'acétonitrile, un alcane comme l'hexane, l'heptane, ou l'octane, ou un solvant aromatique tel que le toluène ou le xylène,
- ~~- soit par extractions sélectives par des solvants non~~
- 20 miscibles à l'eau,

Le produit isolé présente alors un pourcentage d'alcanols issus de l'huile de Fusel résiduel compris entre 0 et 5% et de préférence entre 0 et 1%.

- 25 - éventuellement solubiliser le glycoside d'alkyle dans l'eau pour obtenir un adjuvant de solubilisation présentant préférentiellement une matière sèche de 40 à 80 %, - si besoin, décolorer cet adjuvant en ajoutant à une
- 30 température comprise entre 15 et 100 °C, 0,05 à 10 % et de préférence de 0,5 à 3 % de peroxyde d'hydrogène, de peroxodisulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de perborates, de persulfates, de perphosphates, de percarbonates, d'ozone ou encore de periodinates. On préfère
- 35 le peroxyde d'hydrogène à 30 ou 50 %. L'agent de décoloration de la présente invention doit naturellement être compatible avec l'ensemble des ingrédients de la formulation finale et avec les applications des produits finis.

La présente invention a également pour objet des adjuvants comprenant en poids à l'exception des impuretés :

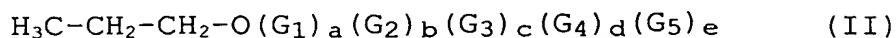
- de 0% à 20 % d'un mélange de glycosides de formule (I):

5

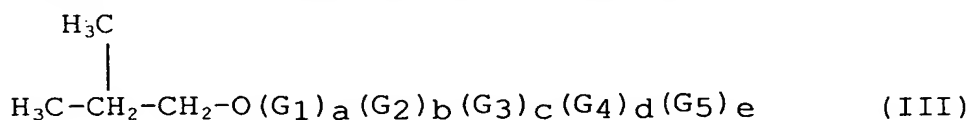


- de 0% à 5% d'un mélange de glycosides de formule (II):

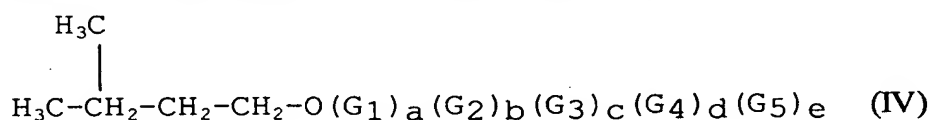
10



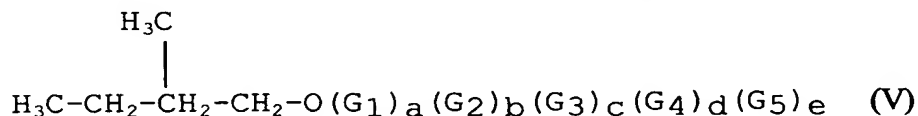
- de 0% à 15% d'un mélange de glycosides de formule (III):



- 15 - de 20% à 80% d'un mélange de glycosides de formule (IV):



- de 10% à 40% d'un mélange de glycosides de formule (V):



20

dans lesquelles  $\text{G}_1$ ,  $\text{G}_2$ ,  $\text{G}_3$ ,  $\text{G}_4$ ,  $\text{G}_5$  sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi préférentiellement parmi les hexoses et les pentoses, ces derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  étant égaux à 0 ou à 1, la somme de  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  étant au moins égale à 1. L'ensemble des composés I, II, III, IV et V, hormis les impuretés et d'éventuels glycosides d'alkyle autres que les composés I, II, III, IV et V, représentent 100%.

30

En raison de leur efficacité et de leur facilité de préparation, on préfère les adjuvants qui comprennent au moins en poids :

- 35 - de 0% à 20% d'un mélange de polyglycosides de formule (III),  
- de 45% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),  
- de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V),

et plus particulièrement les adjuvant qui comprennent en poids :

- de 60% à 75% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
- de 25% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).

5

En pratique, il existe trois principales voies pour obtenir les adjuvants selon l'invention à partir de sucres réducteurs et d'huile de Fusel.

10 La première voie consiste à mettre en contact séparément des huiles de Fusel avec un sucre réducteur en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de glycosides d'alkyle et à séparer les  
15 glycosides de cette solution. Ensuite, les glycosides d'alkyle fabriqués à partir de différents sucres réducteurs sont éventuellement mélangés afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

20 La seconde voie consiste à mélanger différents sucres réducteurs et à mettre en contact ces mélanges de sucres réducteurs avec des huiles de Fusel, en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention  
25 d'une solution de glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

----- Enfin, la troisième voie consiste à utiliser des sirops de  
30 mélanges de sucres réducteurs dérivés de matières premières végétales riches en amidon et en hémicellulose contenant de 25 à 98%, de préférence 60 à 100% et plus particulièrement 90 à 100% de pentoses et 0 à 34%, et 2 à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses et d'effectuer la  
35 mise en contact de ces sirops de sucres réducteurs avec des huiles de Fusel, en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel jusqu'à obtention d'une solution de

glycosides d'alkyle et à séparer les glycosides de cette solution afin d'obtenir les adjuvants suivant l'invention.

La présente invention a également pour objet une composition  
5 comprenant en poids :

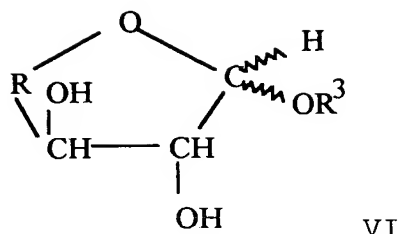
- 10 à 60% d'adjuvant ou mélange d'adjuvants suivant l'invention,
- 40 à 90% de tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères, cationiques ou leurs mélanges.

10

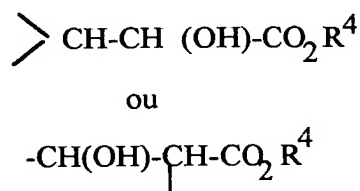
Les tensioactifs anioniques peuvent être :

- des alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...);
- des alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et tout particulièrement en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;
- les alkylamides sulfates de formule  $RCNHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- les alkyl-D-galactosides uronates de formule VI :





5  $R^3$  étant un radical linéaire ou ramifié alkyle de 6 à 22  
 atomes de carbone et de préférence de 8 à 16 atomes de  
 carbone, hydrocarboné ayant de 1 à 4 insaturations  
 éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces  
 radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de  
 carbone différents choisis parmi hydroxy, halogène et  
 trifluorométhyle,  
 10 R étant



15 dont le carbone portant le groupe hydroxy n'est pas relié à  
 l'atome d'oxygène endocyclique.  $R^4$  étant l'hydrogène, un  
 atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe  
 ammonium quaternaire ;

20 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de  
 préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>,  
 les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les  
 alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques  
 sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de  
 paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates,  
 les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates, les  
 25 alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de  
 sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates  
 d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation  
 étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un  
 reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-,  
 30 diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium,

diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine.

Les tensioactifs non ioniques peuvent être :

5

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;

10

- les glucosamides, glucamides ;  
- les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966) ;

15

- les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy ;

20

- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

25

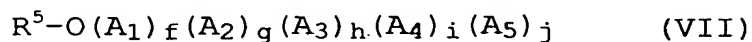
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

30

- les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

- les alkylpolyglycosides de formule VII suivante :

35



dans lesquelles A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi parmi les hexoses et plus particulièrement le D-glucose ; les pentoses, ces

- derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose ; f, g, h, i et j étant égaux à 0 ou à 1, la somme de f, g, h, i et j étant au moins égale à 1 ; R<sup>5</sup> étant un radical linéaire ou ramifié alkyle de 6 à 22 atomes de carbone, hydrocarboné ayant de 1 à 4 insaturations éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de carbone différents choisis parmi hydroxy, halogène et trifluorométhyle ;
- 5 - les amides d'acides gras en C8-C20 ;  
 - les acides gras éthoxylés ;  
 - les amides gras éthoxylés ;  
 - les amines éthoxylées.
- 15 Les tensioactifs cationiques peuvent être par exemple des halogénures d'alkyldiméthylammonium.

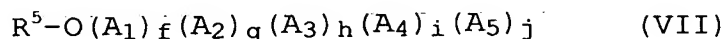
Les agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques peuvent être :

- 20 - les alkyldiméthylbétaines,  
 - les alkylamidopropyldiméthylbétaines,  
 - les alkyltriméthylsulfobétaines,  
 - les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.
- 25 Les compositions selon l'invention permettent d'augmenter la solubilité de molécules lipophiles dans l'eau. Les molécules lipophiles peuvent être :
- 30 - des huiles essentielles telles que par exemple, les huiles de pin maritime ou sylvestre, les huiles d'agrumes tels que le citron, le pamplemousse, l'orange, la mandarine, les huiles de céréales telles que l'huile de gluten de blé, l'huile de germe de blé, les huiles d'anis, d'amande amère, de bouleau, de camomille, de bergamote, de cannelle, de citronnelle, de plantes aromatiques telles que le thym blanc, le thym rouge, le romarin, la menthe, l'eucalyptus,
- 35 le basilic, l'estragon, le laurier, l'origan, la verveine, les huiles de genièvre, de girofle, de lavande, de géranium,

de cèdre, de coriandre, de genévrier, d'immortelle, de marjolaine ...;

- des produits aromatiques de synthèses tels que par exemple, les esters aromatiques comme les acétates de benzyle, de linalyle, de terpenyle, de vetyvéryle, d'amyle, de bornyle, de cédryle, de géranyle, de phényléthyle, de paracrésyle, de styrallyle, les butyrates d'amyle, l'eugénol, le géraniol, l'alcool anisique, l'alcool cinnamique, l'alcool styrallique, les aldéhydes tels que les aldéhydes octylique, nonylique, décylrique, undécylénique, laurique, myristique, cétylique, stéarique, benzoïque, anisique, le camphre synthétique, le limonène ;
- des parfums naturels ou de synthèse ;
- des adjuvants cosmétiques lipophiles ;
- des glycolipides comme par exemple les sophoroses lipides ;
- des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3% en poids ;
- des filtres solaires organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B pour protéger la peau ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, comme les composés autorisés dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive ;
- des antioxydants ;
- des agents répulsifs contre les insectes ;
- des vitamines ;
- des colorants ;
- des matières actives phytosanitaires comme les herbicides, les fongicides et les insecticides, tels que ceux décrits dans THE PESTICIDE MANUAL (9° édition, C.R. WORKLING et R.J. HANCE, éditeurs, publié par The British Crop Protection Council). Les adjuvants de formulation permettent de plus de faciliter la pénétration des pesticides dans la plante ce qui augmente l'efficacité des pesticides et permet ainsi de réduire leur dose d'utilisation ;

- de l'ester méthylique de colza ;
  - des protéines ;
  - des ingrédients pharmaceutiques lipophiles...
- 5 L'augmentation de la solubilité des molécules lipophiles dans l'eau est due à l'incorporation des produits lipophiles dans les micelles des tensioactifs. La solubilisation constitue un exemple de formation des micelles mixtes.
- 10 On préfère les compositions selon l'invention comprenant :
- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'invention,
  - ~~- 40% à 90% de tensioactifs non ioniques comme ceux cités précédemment.~~
- 15 On préfère tout particulièrement, en raison notamment de leur efficacité, de leur bonne biodégradabilité, de leur faible pouvoir irritant et de leur bonne écotoxicité les compositions suivant l'invention comprenant :
- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'invention,
- 20 - 40% à 90% de polyglycosides d'alkyle de formule VII décrits dans le brevet EP 0 699 472 :



- 25 dans lesquelles  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi parmi les hexoses et plus particulièrement le D-glucose ; les pentoses, ces derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et ~~le xylose ; f, g, h, i et j étant égaux à 0 ou à 1, la somme~~
- 30 de f, g, h, i et j étant au moins égale à 1 ;  $R^5$  étant un radical linéaire ou ramifié alkyle de 6 à 22 atomes de carbone, hydrocarboné ayant de 1 à 4 insaturations éthyléniques et de 6 à 22 atomes de carbone ou l'un de ces radicaux substitués par 1 à 3 substituants sur des atomes de
- 35 carbone différents choisis parmi hydroxy, halogène et trifluorométhyle. On préfère tout particulièrement les polyglycosides d'alkyle ayant de 8 à 16 atomes de carbone sur le radical alcoyle  $R^5$  ; et notamment, les mélanges de polyglycosides d'octyle et de décyle, les mélanges de

polyglycosides de décyle et de dodécyle, les mélanges de polyglycosides de dodécyle et de tétradécyle, les mélanges de polyglycosides d'octyle, de décyle, de dodécyle et de tétradécyle et les mélanges de polyglycosides de dodécyle, de  
 5 tétradécyle et d'hexadécyle.

La présente invention a également pour objet une composition limpide comprenant en poids :

- 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'invention,
- 10 - 2 à 7% de polyglycosides d'alkyle de formule VII comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle R<sup>5</sup>,
- 1 à 10 % d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
- 0,1 à 3% de substances actives lipophile à solubiliser.

15

A titre d'exemple d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone, on peut citer l'éthanol, le 2-propanol, le n-butanol, le 2-méthyl propanol, le 2-méthyl butanol, le 3-méthyl butanol, le n-pentanol, les alcanols  
 20 contenus dans les huiles de Fusel.

Les substances actives lipophiles à solubiliser peuvent être :

- des huiles essentielles telles que par exemple, les huiles  
 25 de pin maritime ou sylvestre, les huiles d'agrumes tels que le citron, le pamplemousse, l'orange, la mandarine, les huiles de céréales telles que l'huile de gluten de blé, l'huile de germe de blé, les huiles d'anis, d'amande amère, de bouleau, de camomille, de bergamote, de cannelle, de  
 30 citronnelle, de plantes aromatiques telles que le thym blanc, le thym rouge, le romarin, la menthe, l'eucalyptus, le basilic, l'estragon, le laurier, l'origan, la verveine, les huiles de genièvre, de girofle, de lavande, de géranium, de cèdre, de coriandre, de genévrier, d'immortelle, de  
 35 marjolaine ;
- des produits aromatiques de synthèses tels que par exemple, les esters aromatiques comme les acétates de benzyle, de linalyle, de terpenyle, de vetyvéryle, d'amyne, de bornyle, de cédryle, de géranyle, de phényléthyle, de paracrésyle, de  
 40 styrallyle, les butyrates d'amyne , l'eugénol, le géranol,

- l'alcool anisique, l'alcool cinnamique, l'alcool styrallique, les aldéhydes tels que les aldéhydes octylique, nonylique, décylrique, undécylénique, laurique, myristique, cétylique, stéarique, benzoïque, anisique, le camphre synthétique, le limonène ;
- 5 - des parfums naturels ou de synthèse ;
- des adjuvants cosmétiques lipophiles ;
- des glycolipides comme par exemple les sophoroses lipides ;
- 10 - des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la
- 
- prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de
- 15 0,01 à 3% en poids ;
- des filtres solaires organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B pour protéger la peau ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, comme les composés autorisés
- 
- 20 dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive ;
- des agents répulsifs contre les insectes ;
- des vitamines ;
- des colorants ;
- 25 - des matières actives phytosanitaires comme les herbicides, les fongicides et les insecticides, tels que ceux décrits dans THE PESTICIDE MANUAL (9° édition, C.R. WORKLING et R.J. HANCE, éditeurs, publié par The British Crop Protection Council) ;
- 
- de l'ester méthylique de colza ;
- 30 - des protéines ;
- des ingrédients pharmaceutiques lipophiles...

On préfère tout particulièrement les compositions selon l'invention comprenant en poids :

- 35 - 0,5 à 5% d'adjuvant selon l'invention,
- 1 à 10% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
- 1 à 10% d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,

- 0,1 à 2% d'huile essentielle,
- 0 à 0,5% d'agent conservateur comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisés traditionnellement dans des compositions cosmétiques et détergentes.

Ces compositions sont particulièrement efficaces pour le lavage des surfaces lisses et constituent des détergents multi-usages performants, biodégradables et respectueux de l'environnement.

D'une manière générale les adjuvants selon l'invention être présents dans les formulations comme les détergents en poudre ou liquide, les lotions moussantes ou non moussantes, les émulsions de consistance liquide ou semi-liquide telles que des laits obtenus par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse ou inversement, les suspensions ou les émulsions de consistance molle du type crèmes ou pommades, les gels ou encore les préparations solides telles que les sticks, les pains de nettoyage, les tampons imprégnés ou encore les masques hydratants.

Les adjuvants selon l'invention peuvent notamment être présents dans :

- les détergents ménagers et industriels, comme les nettoyeurs tout usage , les produits de lavage de la vaisselle, des sols, des vitres, des sanitaires, du textile;
- les formulations cosmétiques comme les lotions, les laits de toilettes, les compositions démaquillantes, les crèmes de soins ou les crèmes ou les lotions de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les mousses, les gels coiffants ou toute formulation utilisée pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, les shampooings pour cheveux ou le corps, les gels de nettoyage du visage ou du corps, les savons liquides, les compositions moussantes pour le bain, les formulations utilisées pour le nettoyage des



- dents ou de la cavité buccale comme les bains de bouche ou les dentifrices, les savons ou les pains de toilette.
- Les formulations phytosanitaires.

5

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer la présente invention.

#### Exemple 1

10

#### **Synthèse d'adjuvant de solubilisation à partir de D-xylose et d'huiles de Fusel**

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

15

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

20

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'un colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

170g de D-xylose sont placés dans 630 g de la fraction B contenant 3,4 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (244 g) est solubilisé dans 100 g d'eau osmosée. Les xylosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

### Exemple 2

#### **Synthèse d'adjuvant à partir de L-arabinose et d'huiles de Fusel**

1441 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	%
Eau	16,1
Ethanol	22,6
2-propanol	0,2
1-propanol	2,6
2-méthyl-propanol	6,7
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	23,0
2-méthyl-butanol	10,5
Impuretés	18,0

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (594 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C qui décante. La phase supérieure C (582 g) présente la composition suivante :

Constituant	%
Eau	9,9
Ethanol	10,8
2-propanol	0
1-propanol	2,8
2-méthyl-propanol	9,2
1-butanol	0,6
3-méthyl-butanol	40,8
2-méthyl-butanol	18,4
Impuretés	7,5

200 g de L-arabinose sont placés dans 774 g de la fraction C contenant 4 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (282 g) est solubilisé dans 120 g d'eau osmosée. Les arabinosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

15

### Exemple 3

#### Synthèse d'adjuvant à partir de D-glucose et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

20

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à

100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

5

200 g de D-glucose monohydraté sont placés dans 562 g de la fraction B contenant 3,6 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (244 g) est solubilisé dans 100 g d'eau osmosée. Les glucosides d'alkyle obtenus sont  
15 décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 4

20

Synthèse d'adjuvant à partir de mélanges de D-xylose, L-arabinose et de D-glucose et d'huiles de Fusel

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

- 10 100 g de D-xylose, 100 g de L-arabinose et 100 g de D-glucose anhydre sont placés dans 1050 g de la fraction B contenant 6 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 3 heures à 100°C. L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction.
- 15 L'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (420 g) est solubilisé dans 180 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 12 g
- 20 d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 5

- 25 Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres issus de paille de blé et d'huiles de Fusel

1500 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (242 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (1160 g) de composition suivante :

Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

10

150 g de sirop de sucres issus de paille de blé contenant 37,5 g d'eau, 79 g de D-xylose, 13,6 g de L-arabinose, 8 g de D-glucose et 4,5g de D-galactose et de D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 400 g de la fraction B contenant 2,25 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par distillation azéotropique. Après l'addition du sirop de sucres, la pression du milieu réactionnel est abaissée progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (155 g) est solubilisé dans

20

65 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 5 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

5

### Exemple 6

Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres extraits de son désamylacé de blé et d'huiles de Fusel

10 1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

15 sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction A présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction B présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :

Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

20

200 g de sirop de sucres issus de son de blé désamylacé contenant 50 g d'eau, 72 g de D-xylose, 42 g de L-arabinose, 10,4 g de D-glucose et 3,7 g de D-galactose et D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 525 g de la

fraction **B** contenant 3 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par distillation azéotropique. Après l'addition du sirop de sucres, la pression du milieu réactionnel est abaissée progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (207 g) est solubilisé dans 90 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 6 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

#### Exemple 7

15

**Synthèse d'adjuvant à partir de sirops de sucres extraits de son brut de blé et d'huiles de Fusel**

1277 g d'huile de Fusel de composition suivante :

20

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

sont portés à ébullition dans un bouilleur surmonté d'une colonne de rectification. On recueille dans un premier temps une fraction **A** présentant des points d'ébullition inférieurs à 100°C (204 g), puis dans un second temps une fraction **B** présentant des points d'ébullition compris entre 100 et 140°C (994 g) de composition suivante :



Constituant	%
Eau	6
Ethanol	3,2
2-propanol	0,2
1-propanol	2
2-méthyl-propanol	10,1
1-butanol	0,3
3-méthyl-butanol	55,3
2-méthyl-butanol	21
Impuretés	1,9

200 g de sirop de sucres issus de son brut de blé contenant 50 g d'eau, 34,5 g de D-xylose, 20 g de L-arabinose, 71 g de D-glucose et 2 g de D-galactose et de D-mannose sont ajoutés goutte à goutte en 1 heure 30 dans 470 g de la fraction B contenant 3 g d'acide sulfurique à une température de l'ordre de 100 à 105°C. L'eau est éliminée au cours de la réaction par distillation azéotropique. Après l'addition du sirop de sucres, la pression du milieu réactionnel est abaissée progressivement à 250 mb à la même température afin d'éliminer les traces d'eau. L'acidité du milieu est ensuite neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (202 g) est solubilisé dans 90 g d'eau osmosée. Les glycosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 8 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

20

Exemple 8**Synthèse d'adjuvant à partir de D-xylose et d'huiles de Fusel**

25 150 g de D-xylose sont placés dans 740 g d'huile de Fusel de composition suivante :

Constituant	%
Eau	10,0
Ethanol	6,0
2-propanol	0,2
1-propanol	2,1
2-méthyl-propanol	9,3
1-butanol	0,3
3-méthyl butanol	45,0
2-méthyl-butanol	20,3
Impuretés	6,8

et contenant 7,5 g d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu sous pression réduite pendant 4 heures à 110°C.

- 5 L'eau est éliminée par distillation azéotropique au cours de la réaction. Après filtration, l'acidité du milieu est neutralisée par une solution aqueuse de soude à 30,5% jusqu'à pH 7 à 8. Les alcools de Fusel en excès sont évaporés sous pression réduite à 80°C. Le résidu (200 g) est solubilisé dans
- 10 100 g d'eau osmosée. Les xylosides d'alkyle obtenus sont décolorés en présence de 10 g d'eau oxygénée à 50% à pH neutre.

15

#### Exemple 9

##### **Adjuvant de solubilisation**

- 50 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont
- 20 mélangés sous agitation à 25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 2 et 25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

#### Exemple 10

25

##### **Adjuvant de solubilisation**

- 85 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 15 g d'adjuvant de solubilisation de
- 30 l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

Exemple 11**Adjuvant de solubilisation**

5

31 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 69 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 3 afin d'obtenir un nouvel adjuvant de solubilisation.

10

~~Exemple 12~~**Composition solubilisante**

15

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 10 sont mélangés sous agitation à 70 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

20

Exemple 13**Composition solubilisante**

25

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 11 sont mélangés sous agitation à 70 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

30

Exemple 14**Composition solubilisante**

35

40 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 5 sont mélangés sous agitation à 60 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 6 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

40

### Exemple 15

#### Composition solubilisante

5

25 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 6 sont mélangés sous agitation à 75 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

10

### Exemple 16

#### Composition solubilisante

15

30 g d'adjuvant de solubilisation de l'exemple 1 sont mélangés sous agitation à 60 g de polyglycosides d'alkyle tels que préparés dans l'exemple 9 du brevet EP 0 699 472 afin d'obtenir une composition solubilisante.

20

### Exemple 17

#### Solubilisation d'un parfum citron de synthèse

25

100 µl de parfum de synthèse citron 19-11454 de Huber de Nose insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple 12. 8,4 g de composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la solubilisation de 1 g de parfum. On obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

30

Exemple 18**Solubilisation d'un parfum marine de synthèse**

5        100 µl de parfum marine 813417F insoluble dans l'eau sont  
mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la  
composition solubilisante de l'exemple 12. 7,4 g de  
composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la  
solubilisation de 1 g de parfum. On obtient alors une solution  
10 parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

Exemple 19**Solubilisation d'ester méthylique de colza**

100 µl d'ester méthylique de colza (TOTAL RADIA 7961)  
insoluble dans l'eau sont mis en suspension dans 5 ml d'eau  
osmosée contenant la composition solubilisante de l'exemple  
20 13. 5,4 g de composition solubilisante de l'exemple 13  
permettent la solubilisation de 1 g d'ester méthylique de  
colza. On obtient alors une solution parfaitement limpide  
après 1 minute d'agitation.

25

Exemple 20**Solubilisation de 1-décanol**

30        100 µl de décanol insoluble dans l'eau sont mis en  
suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la composition  
solubilisante de l'exemple 13. 6,5 g de composition  
solubilisante de l'exemple 13 permettent la solubilisation de  
1 g de décanol. On obtient alors une solution parfaitement  
35 limpide après 1 minute d'agitation.

### Exemple 21

#### **Solubilisation de myristate d'isopropyle**

5            100 µl de myristate d'isopropyle insoluble dans l'eau sont  
mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la  
composition solubilisante de l'exemple 12. 10 g de composition  
solubilisante de l'exemple 12 permettent la solubilisation de  
1 g de myristate d'isopropyle. On obtient alors une solution  
10 parfaitement limpide après 1 minute d'agitation.

### Exemple 22

#### **15            Solubilisation d'huile essentielle de romarin**

100 µl d'huile essentielle de romarin insoluble dans l'eau  
sont mis en suspension dans 5 ml d'eau osmosée contenant la  
composition solubilisante de l'exemple 12. 5,9 g de  
20 composition solubilisante de l'exemple 12 permettent la  
solubilisation de 1 g d'huile essentielle de romarin. On  
obtient alors une solution parfaitement limpide après 1 minute  
d'agitation.

25

### Exemple 23

#### **Composition limpide**

- 30 Une composition limpide est réalisée par mélange de :
- 7,1 g de composition solubilisante de l'exemple 12
  - 3 g d'éthanol
  - 0,3 g de parfum citron citron 19-11454 de Huber de Nose
  - 0,4 g de conservateur (phénonip®)
  - 35 - Eau osmosée qsp 100 g

Exemple 24**Composition limpide détergente**

- 5 Une composition limpide est réalisée par mélange de :
- 8,6 g de composition solubilisante de l'exemple 15
  - 4 g d'éthanol
  - 0,5 g d'huile essentielle de pin 34230 (OSF)
  - 0,4 g de conservateur (phénonip®)
- 10 - Eau osmosée qsp 100 g.

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

15

Exemple 25**Composition limpide détergente**

20

Une composition limpide est réalisée par mélange de :

- 8,1 g de composition solubilisante de l'exemple 15
  - 0,3 g de dodécyl-sulfate de sodium
  - 3 g d'éthanol
- 25 - 0,5 g d'huile essentielle de pin 34230 (OSF)
- 0,4 g de conservateur (phénonip®)
  - Eau osmosée qsp 100 g.

----- Cette --- composition --- présente --- d'excellentes --- propriétés -----  
 30 détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

Exemple 26

35

**Composition limpide détergente**

Une composition limpide est réalisée par mélange de :

- 8,6 g de composition solubilisante de l'exemple 15

- 3 g d'éthanol
- 0,5 g d'huile essentielle de citron 9286 (OSF)
- 0,4 g de conservateur (phénonip®)
- Eau osmosée qsp 100 g.

5

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces lisses.

10

#### Exemple 27

#### **Composition limpide détergente**

15 Une composition limpide est réalisée par mélange de :

- 8,1 g de composition solubilisante de l'exemple 15
- 0,3 g de dodécyl-sulfate de sodium
- 3 g d'éthanol
- 0,5 g d'huile essentielle de citron 9286 (OSF)

20 - 0,4 g de conservateur (phénonip®)  
- Eau osmosée qsp 100 g.

Cette composition présente d'excellentes propriétés détergentes multi-usages notamment pour le lavage des surfaces  
25 lisses.



# REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'adjuvant de solubilisation  
5 caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact des  
huiles de Fusel avec un ou plusieurs sucres réducteurs en  
présence d'un catalyseur acide, à une température comprise  
entre 50 et 130°C et en éliminant l'eau du milieu réactionnel  
jusqu'à obtention d'une solution de glycosides d'alkyle et à  
10 séparer les glycosides de cette solution.

2- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il  
consiste, avant la mise en contact avec un ou plusieurs sucres  
réducteurs, à éliminer les fractions lourdes des huiles de  
15 Fusel qui présentent des points d'ébullition supérieurs à  
140°C.

3- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 2, caractérisé  
en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou  
20 plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions lourdes  
des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition  
supérieurs à 140°C par distillation.

4- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 3, caractérisé  
25 en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou  
plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions légères  
des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition  
inférieurs à 100°C.

5- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 4, caractérisé  
30 en ce qu'il consiste, avant la mise en contact avec un ou  
plusieurs sucres réducteurs, à éliminer les fractions légères  
des huiles de Fusel qui présentent des points d'ébullition  
inférieurs à 100°C par distillation.

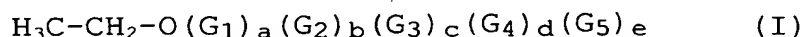
35 6- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé  
en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs des  
pentoses choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose.

7- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs du glucose.

5 8- Procédé suivant l'une des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste, à utiliser comme sucres réducteurs des mélanges de sucres comprenant en poids de 25% à 98% de pentoses, de préférence 60 à 100 % et plus particulièrement 90 à 100% choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose et 2% à 10 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses choisis parmi le D-glucose, le D-galactose et le D-mannose.

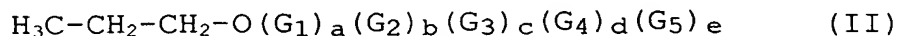
9- Adjuvant caractérisé en ce qu'il comprend en poids à 15 l'exception des impuretés :

- de 0% à 20 % d'un mélange de polyglycosides de formule (I):

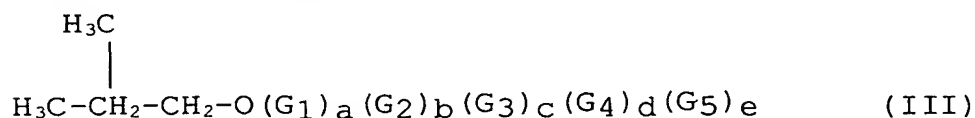


20

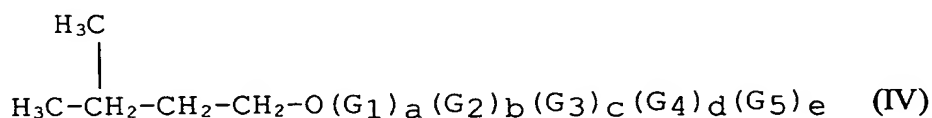
- de 0% à 5% d'un mélange de polyglycosides de formule (II):



25 - de 0% à 15% d'un mélange de polyglycosides de formule (III):

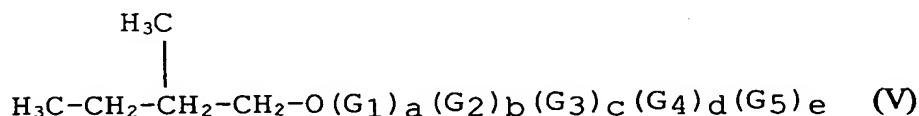


- de 20% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV):



30

- de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V):



dans lesquelles  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$ ,  $G_5$  sont indépendamment les uns des autres, des restes d'un ose choisi préférentiellement parmi les hexoses et les pentoses, ces derniers étant choisis préférentiellement parmi l'arabinose et le xylose ; a, b, c, d et e étant égaux à 0 ou à 1, la somme de a, b, c, d et e étant au moins égale à 1. L'ensemble des composés I, II, III, IV et V, hormis les impuretés et d'éventuels glycosides d'alkyle autres que les composés I, II, III, IV et V, représentent 100%.

10

10- Adjuvant suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en poids :

- de 0% à 20% d'un mélange de polyglycosides de formule (III),
- 15 - de 45% à 80% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
- de 10% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).

11- Adjuvant suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en poids :

20

- de 60% à 75% d'un mélange de polyglycosides de formule (IV),
- de 25% à 40% d'un mélange de polyglycosides de formule (V).

12- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il soit dérivé de pentoses choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose.

25

13- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il soit dérivé de D-glucose.

30

14- Adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il soit dérivé de mélanges de sucres comprenant en poids de 25% à 98% de pentoses, de préférence 60 à 100 % et plus particulièrement 90 à 100% choisis parmi le L-arabinose ou le D-xylose et 2% à 75%, de préférence 0 à 40% et plus particulièrement 0 à 10% d'hexoses choisis parmi le D-glucose, le D-galactose et le D-mannose.

35

15- Composition caractérisée en ce qu'elle comprend au moins en poids :

- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 40% à 90% de tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères, cationiques ou leurs mélanges.

16- Composition suivant la revendication 15 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :

- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 40% à 90% de tensioactifs non ioniques.

17- Composition suivant l'une des revendications 15 à 16 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :

- 10% à 60% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14
- 40% à 90% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 22 atomes de carbone sur la chaîne alkyle.

18- Composition caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :

- 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'une des revendications 9 à 14,
- 2 à 7% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
- 1 à 10 % d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
- 0,1 à 3% de substances actives lipophiles à solubiliser.

19- Composition suivant la revendication 18 caractérisée en ce qu'elle comprend en poids :

- 0,5 à 5% d'adjuvant suivant l'une des revendications 7 à 9
- 1 à 10% de polyglycosides d'alkyle comportant de 8 à 14 atomes de carbone sur la chaîne alkyle,
- 1 à 10% d'alcanols linéaires ou ramifiés présentant de 2 à 5 atomes de carbone ou leurs mélanges,
- 0,1 à 2% d'huile essentielle,
- 0 à 0,5% d'agent conservateur.

20- Composition suivant la revendication 19 caractérisée en ce que l'huile essentielle est choisie parmi les huiles de pin, de citron, d'orange, de mandarine, de pamplemousse, de lavande, de menthe, de thym, de romarin, d'eucalyptus.

21- Utilisation des adjuvants selon les revendications 9 à 14 en cosmétique, dermo-cosmétique, pharmacie, dans les produits phytosanitaires.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**